

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-237133

(43)Date of publication of application : 08.09.1998

(51)Int.Cl.

C08F220/24
C08F220/18
C09K 3/18
//(C08F220/24
C08F220:18
C08F216:14
C08F220:58)

(21)Application number : 09-060132

(22)Date of filing : 28.02.1997

(71)Applicant : NIPPON MEKTRON LTD

(72)Inventor : SATO MASAHIRO
HAN KOUKA
TAKAHASHI KOICHI
MIZUNO TETSUYA

(54) NEW COPOLYMER AND WATER-REPELLING AND OIL-REPELLING AGENT CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new copolymer excellent in yellowing resistance to a material to be treated and capable of forming water-repelling and oil-repelling agent enabling a short-time cure and low-temperature cure.

SOLUTION: This new copolymer comprises (a) about 30-70wt.% perfluoroalkylethyl (meth)acrylate represented by the formula $\text{CH}_2=\text{CRCOOCH}_2\text{CH}_2\text{Rf}$ (R is hydrogen atom or methyl group; Rf is a 4-16C perfluoroalkyl group), (b) about 25-60wt.% stearyl (meth)acrylate, (c) about 1-15wt.% 2-chloroethylvinyl ether and (d) about 0.1-5wt.% N-methylol (meth)acrylamide and optionally $\leq 5\text{wt.}\%$ hydroxyalkyl (meth)acrylate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3624615

[Date of registration]

10.12.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

REST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-237133

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月8日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	F I
C 0 8 F 220/24 220/18		C 0 8 F 220/24 220/18
C 0 9 K 3/18	1 0 3	C 0 9 K 3/18 1 0 3
// (C 0 8 F 220/24 220: 18		

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-60132	(71) 出願人	000230249 日本メクトロン株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号
(22) 出願日	平成9年(1997) 2月28日	(72) 発明者	佐藤 雅人 福島県いわき市勿来町酒井堀ノ内81-2
		(72) 発明者	潘 杭華 茨城県北茨城市華川町白場657-1
		(72) 発明者	高橋 孝一 千葉県市川市市川3-7-3
		(72) 発明者	水野 哲也 茨城県北茨城市中郷町松井113-4
		(74) 代理人	弁理士 吉田 俊夫

(54) 【発明の名称】 新規共重合体およびそれを含有する撥水撥油剤

(57) 【要約】

【課題】 被処理物に対する耐黄変性にすぐれ、短時間キュアや低温キュアを可能とする撥水撥油剤を形成し得る新規な共重合体を提供する。

【解決手段】 (a) 一般式 $\text{CH}_2 = \text{CR}(\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{Rf})$ (R: 水素原子またはメチル基、Rf: 炭素数4~16のパーフルオロアルキル基) で表わされるパーフルオロアルキルエチル(メタ)アクリレート約30~70重量% (b) ステアリル(メタ)アクリレート約25~60重量% (c) 2-クロロエチルビニルエーテル約1~15重量%および (d) N-メチロール(メタ)アクリルアミド約0.1~5重量%よりなる新規な共重合体を提供され、この共重合体中には更に5重量%以下のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートが共重合されていてもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{Rf})$ (ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、Rfは炭素数4〜16のパーフルオロアルキル基である)で表わされるパーフルオロアルキルエチル(メタ)アクリレート約30〜70重量%

(b)ステアリル(メタ)アクリレート約25〜60重量%

(c)2-クロロエチルビニルエーテル約1〜15重量%および

(d)N-メチロール(メタ)アクリルアミド約0.1〜5重量%

よりなる新規な共重合体。

【請求項2】 更に5重量%以下のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを共重合させた請求項1記載の新規な共重合体。

【請求項3】 請求項1または2記載の共重合体を有効成分とする撥水撥油剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規共重合体およびそれを含有する撥水撥油剤に関する。更に詳しくは、撥水撥油性にすぐれた新規共重合体およびそれを含有する撥水撥油剤に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、撥水撥油性を示す共重合体は、直接撥水撥油性をもたらすパーフルオロアルキル基を含有する(メタ)アクリレートモノマー、被処理物表面との親和性によって密着性を向上させるフッ素非含有モノマーおよび自己架橋もしくは被処理物表面の反応性基との反応で耐久性をもたらすモノマーの共重合体からなっている。そのような共重合体の例としては、パーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート-塩化ビニル系共重合体(特公昭49-45758号公報、同50-3438号公報、同50-4800号公報、特開昭58-59277号公報など)や塩化ビニリデン系共重合体(特公昭53-22547号公報、特開昭50-49179号公報、同51-133511号公報など)によって代表される、共重合体主鎖に塩素原子を結合させたものが知られている。

【0003】しかしながら、これらの共重合体よりなる撥水撥油剤は、脱塩化水素化反応による不飽和結合が主鎖内に形成され、それが原因となって繊維等の処理にとって好ましくない黄変現象を大なり小なり被処理物に生ぜしめる欠点が見られる。

【0004】主鎖が塩素で置換されている塩化ビニル系または塩化ビニリデン系の共重合体にみられる黄変の機構については、脱塩化水素化反応によって形成された不飽和結合がポリマー中で集中的に起きれば、これらの各不飽和結合が共役位となり、このようなポリエン構造から生ずる発色団が生成することが知られているが(日刊工業新聞社刊プラスチック材料講座[18]塩化ビニル樹脂第112〜8頁)、実際にはその機構は更に複雑な分解過程をとるものと考えられる。

【0005】このような脱塩化水素化反応は、撥水撥油剤の調製時に用いられる乳化分散系のカチオン系界面活性剤およびそれに併用される帯電防止剤や柔軟剤中のカチオン成分の存在下において、キュア工程中の高温処理で更に加速される。また、ある種の蛍光染料で処理されたものに適用された場合には、いわゆる塩素障害といわれる黄変現象を生じさせる。

【0006】一方、2-クロロエチルビニルエーテルを共重合させた共重合体(特公昭49-45758号公報)のように、側鎖に塩素原子を結合させた共重合体も知られており、これを撥水撥油剤として用いた場合には、風合いも比較的良好で、黄変現象もあまり問題とならないものもあるが、天然繊維に対する適応性や短時間キュアなどの点で性能的に満足されていない。同様に、側鎖に塩素原子を有する2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル(メタ)アクリレート系共重合体(特開昭55-45756号公報)なども撥水撥油剤に用いられているが、この場合にはその使用量を増加するに従って風合いが硬くなる欠点が見られる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、被処理物に対する耐黄変性にすぐれ、短時間キュアや低温キュアを可能とする撥水撥油剤を形成し得る新規な共重合体を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によって、(a)一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{Rf})$ (ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、Rfは炭素数4〜16のパーフルオロアルキル基である)で表わされるパーフルオロアルキルエチル(メタ)アクリレート約30〜70重量%、(b)ステアリル(メタ)アクリレート約25〜60重量%、(c)2-クロロエチルビニルエーテル約1〜15重量%および(d)N-メチロール(メタ)アクリルアミド約0.1〜5重量%よりなる新規な共重合体が提供され、この共重合体中には更に5重量%以下のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートが共重合されている。これらの共重合体は、約3000〜300000、好ましくは約20000〜230000の分子量[分子量96000のポリスチレンを標準物質とし、GPC-LALLS法(光散乱法)によって測定]を有する。

【0009】

【発明の実施の形態】(a)成分パーフルオロアルキルエチル(メタ)アクリレートは、共重合体中約30〜70重量%、好ましくは約35〜65重量%を占めるような割合で共重合される。共重合割合がこれより少ないと、撥水撥油性が十分に発揮されない。

【0010】(b)成分ステアリル(メタ)アクリレートは、共重合体中約25〜60重量%、好ましくは約30〜60重量%を占めるような割合で共重合される。共重合割合がこれより少ないと、良好な撥水性が得られなくなる。

【0011】(c)成分2-クロロエチルビニルエーテルは、共重合体中約1〜15重量%、好ましくは約5〜15重量%

を占めるような割合で共重合される。共重合割合がこれより少ないと、撥水撥油性の向上がみられない。

【0012】(d)成分N-メチロール(メタ)アクリルアミドは、共重合体中約0.1~5重量%、好ましくは約1~3重量%を占めるような割合で共重合される。共重合割合がこれより少ないと、撥水撥油性の向上および耐久性の向上がみられない。

【0013】(e)成分ヒドロキシ(メタ)アルキルアクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等を、共重合体中5重量%以下、好ましくは約1~3重量%を占めるような割合で共重合させることができる。この(e)成分を共重合させた場合には、メチロール化メラミン、ブロックダイソシアネート等の架橋剤と併用すると、耐久性のなお一段の向上が図られる。

【0014】これらの各単量体成分からなる共重合体中には、共重合体の乳化分散性を容易ならしめるために、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートの4級塩、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート等の親水性単量体を更に1重量%以下の割合で共重合させることができる。

【0015】共重合体の製造は、公知の種々の重合方法によって行うことができるが、好ましくは溶液重合法または乳化重合法によって行われる。溶液重合法では、1,1,1-トリクロロエタン等の溶媒中に各単量体を溶解させ、アゾビスイソブチロニトリル等のラジカル開始剤を用いて重合反応が行われる。また、乳化重合法では、各種の界面活性剤、好ましくは非イオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤またはそれらの混合物を用いて各単量体を水中に乳化分散させ、アゾビスイソブチルアミジン・塩酸塩等のラジカル開始剤の存在下に、攪拌下で重合反応が行われる。

【0016】溶液重合の場合には、反応溶媒として用いられた1,1,1-トリクロロエタン等の溶液の固形分濃度約10~40重量%を、更に1,1,1-トリクロロエタン等を用いて約0.05~5重量%程度に希釈した上で、撥水撥油剤とし

*て用いられる。また、乳化重合の場合には、固形分濃度約10~40重量%程度の水性分散液を、更に水で約0.05~5重量%程度に希釈した上で撥水撥油剤として用いられる。

【0017】このような濃度に希釈された共重合体の溶液または水性分散液は、噴霧、浸漬、発泡塗布等の手段で被処理物に適用される。被処理物としては、繊維製品、皮革、ガラス、セラミックス、金属、プラスチック等が挙げられ、特に綿、麻、絹等の天然繊維、ポリアミド、ポリエステル等の合成繊維、レーヨン、アセテート等の半合成繊維またはこれらの混紡繊維の製品に対して有効に用いられる。

【0018】

【発明の効果】本発明に係る共重合体を用いた撥水撥油剤は、天然繊維を含めた各種の繊維製品にも有効に適用され、その際風合いが損なわれたり、黄変を生ずることがない。しかも、低温キュアや短時間キュアも可能とさせる。

【0019】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0020】実施例1~6

攪拌機および冷却器を備えた容量1Lの三口反応装置に、各種単量体246g(合計量)、n-ドデシルメルカプタン1g、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド1g、オクチルフェノールエチレンオキサイド付加体(エチレンオキサイド20モル付加)1g、アセトン30gおよび蒸留水510gの混合物を予め高圧ホモジナイザで良く乳化分散させた状態で仕込み、この乳化分散液および反応装置内を十分に窒素ガスで置換した後、攪拌しながら20%アゾビスイソブチルアミジン・塩酸塩水溶液30gを加え、70℃で4時間の重合反応を行った。反応の終点については、ガスクロマトグラフィーで各単量体の消失を確認した。

【0021】反応混合物を硫酸ナトリウムで塩析し、析出した共重合体の水洗および30℃での減圧乾燥を行い、95%以上の収率で共重合体を得た。この共重合体の組成は、フッ素の元素分析(酸素フラスコ燃焼法)によって測定された。また、分子量(MW)は、分子量96000のポリスチレンを標準物質とし、GPC-LALLS法(光散乱法)によって測定された。

実施例	単量体	仕込み重量(g)	組成(重量%)
1	FAAC/STAC/CEVE/NMAM/HEMA	150/75/15/3/3	61.0/30.5/6.1/1.2/1.2
2	FAAC/STAC/CEVE/NMAM/HPMA	150/75/15/3/3	61.0/30.5/6.1/1.2/1.2
3	FAAC/STMAC/CEVE/NMAM/HPMA	150/75/15/3/3	61.0/30.5/6.1/1.2/1.2
4	FAAC/STAC/CEVE/NMAM/HBMA	150/75/15/3/3	61.0/30.5/6.1/1.2/1.2
5	FAAC/STMAC/CEVE/NMAM/HBMA	150/75/15/3/3	61.0/30.5/6.1/1.2/1.2
6	FAAC/STAC/CEVE/NMA	150/75/15/6	61.0/30.5/6.1/2.4

(注) FAAC: $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (各種n値の混合物)

n<6 15%以下

n=8 45%以上

n=10 30%以下

n=12 10%以下

n>14 5%以下

STAC: ステアリルアクリレート

STMAC: ステアリルメタクリレート

CEVE: 2-クロロエチルビニルエーテル

NMAM: N-メチロールアクリルアミド

HEMA: 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

HPMA: 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート

HBMA: 2-ヒドロキシブチルメタクリレート

【0022】比較例1~4

攪拌機を備えた容量1LのSUS316製圧力容器に、塩化ビニルまたは塩化ビニリデン以外の各単量体の所定量、n-ドデシルメルカプタン1g、オクチルフェノールエチレンオキサイド付加体(エチレンオキサイド20モル付加)2g、アセトン30gおよび蒸留水510gの混合物を予め高压ホモジナイザで良く乳化分散させた状態で仕込み、この乳化分散液および反応装置内を十分に窒素ガスで置換した後、攪拌しながら塩化ビニルまたは塩化ビニリデンを少量ずつ仕込み、更に20%アソビスイソブチルアミジン・塩酸塩水溶液30gを加え、70°Cで4時間の重合反応を行っ*

*た。反応の終点については、ガスクロマトグラフィーで各単量体の消失を確認した。

【0023】反応混合物の塩析、水洗および減圧乾燥を前記実施例の如く行い、95%以上の収率で共重合体を得た。得られた共重合体の組成および分子量が、実施例の如くにして測定された。

【0024】比較例5~8

実施例1~6の共重合反応が、下記各種単量体について適用された。

20 【0025】

比較例	単量体	仕込み重量(g)	組成(重量%)
1	FAAC/VC	150/96	61.0/39.0
2	FAAC/VDC	150/96	61.0/39.0
3	FAAC/STAC/VC	150/75/21	61.0/30.5/8.5
4	FAAC/STAC/VDC	150/75/21	61.0/30.5/8.5
5	FAAC/STAC/HCPMA/NMAM/HPMA	150/75/15/3/3	61.0/30.5/6.1/1.2/1.2
6	FAAC/STAC	150/96	61.0/39.0
7	FAAC/CEVE	150/96	61.0/39.0
8	FAAC/STAC/CEVE	150/75/21	61.0/30.5/8.5

注) VC: 塩化ビニル

VDC: 塩化ビニリデン

HCPMA: 2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルメタクリレート

【0026】これらの共重合体を用いての繊維処理が、次のようにして行われた。

(1)処理繊維

C: 綿(金巾3号)

T/C: ポリエステル65%/綿35%の混紡(ツイル)

N: ポリアミド(タフタ)

T: ポリエステル(アムゼン)

ただし、黄変試験に用いるポリエステルとしては、α、※

※β-ビス(ベンズオキサゾリル)エチレン系蛍光増白剤(住友化学製品 C. I. Fluorescent Brightening Agent 135)の0.85%水溶液を蛍光増白処理液として用い、1 dip × 1 nip 後ウェットピックアップ(WPC)65%、ピンテンター180°C、40秒間のキュア条件下で蛍光増白処理した白ポリエステル布が用いられた。

40 【0027】

(2)撥水撥油剤処理液濃度

[黄変試験]

処理繊維	固形分濃度(重量%)	1dip×1nip後WPU(%)
C	0.5, 1, 2.5	85
蛍光増白処理T	0.25, 0.5, 1.25	65

[剛軟度試験]

処理繊維	固形分濃度(重量%)	1dip×1nip後WPU(%)
C	2.5	85

T

1.25

65

なお、架橋剤併用の剛軟度試験では、次のような架橋剤が触媒と併用された。

* M-3: トリメチロールメラミン(住友化学製品スミテックスレジンM-3)の0.3%水溶液

[その他の試験]

処理繊維	固形分濃度(重量%)	1dip×1nip後WPU(%)
C	0.5	85
T/C	0.5	55
N	0.25	40
T	0.25	65

なお、架橋剤併用の耐久試験では、上記M-3が併用された。 ※【0028】

※

(3)処理条件

[黄変試験]

処理繊維	ビンテーター温度(°C)	熱処理時間(分)
C	180	3
蛍光増白処理T	180	3

[剛軟度試験]

処理繊維	ビンテーター温度(°C)	熱処理時間(分)
C	180	3
T	180	3

[低温キュア試験]

処理繊維	ビンテーター温度(°C)	熱処理時間(分)
N	120	1
T	120	1

[短時間キュア試験]

処理繊維	ビンテーター温度(°C)	熱処理時間(分)
N	160	1/2
T	180	1/2

[天然繊維、混紡の性能試験]

処理繊維	ビンテーター温度(°C)	熱処理時間(分)
C	180	3
T/C	180	3

[初期性能、耐久試験]

処理繊維	ビンテーター温度(°C)	熱処理時間(分)
C	180	3
N	160	3
T	180	3

【0029】(4)評価方法

[黄変性]撥水撥油剤未処理または処理の綿または蛍光増白処理ポリエステル分光測色計(ミノルタ製CI-2002型)のYI値(黄変度)として測定する。YI値が大きい程黄変度が大きい。更に、蛍光灯照明下での視覚で、処理品が未処理品と変わらないものを○、黄変しているものを

×とした。

[剛軟度]JIS L-1096の6.19剛軟度A法(カンチレバー法)またはC法(クラーク法)による。いずれも測定値が大きいもの程硬さが大きい。

[撥水撥油性]

撥水性: JIS L-1092のスプレー法による。撥水度が大きい

い程撥水性が良い。

撥水度	湿潤状態
0	表面および裏面が全体に湿潤を示す
50	表面全体に湿潤を示す
70	表面の半分に湿潤を示し、小さな個々の湿潤が布を浸透する状態を示す
80	表面には小さな個々の水滴状の湿潤を示す
90	表面は湿潤しないが、小さな水滴の付着を示す
100	表面に湿潤や水滴の付着がない

撥油性：AATCC TM-118による撥油等級(テスト液の液滴 10* 級が大きい程撥油性が良い。
を30秒間以上保持するときのテスト液の等級)。撥油等 *

撥油等級	テスト液
0	Kaydol(Witco社製品流動パラフィン)が浸透
1	Kaydol
2	Kaydol/n-ヘキサデカン(容積比65:35)混合液
3	n-ヘキサデカン
4	n-テトラデカン
5	n-ドデカン
6	n-デカン
7	n-オクタン
8	n-ヘプタン

[洗濯耐久性]洗剤(花王製品アタックコンパクトタイプ)の0.08重量%水溶液を浴比30:1で用い、洗濯水温度40℃で5分間の洗濯を3回(計15分間)行った後5分間脱水し、流水による濯ぎを15分間行い、5分間脱水した後20時間風乾した。

【0030】(5)評価結果

[黄変試験：黄変度(YI値)]

処理布：綿(未処理布のYI値4.62)

例	0.5	1	2.5
実施例 1	4.63	4.66	4.71
" 2	4.68	4.66	4.82
" 3	4.61	4.68	4.71

例	0.5	1	2.5
" 4	4.58	4.79	4.68
" 5	4.63	4.64	4.63
" 6	4.60	4.64	4.68
比較例 1	5.98	6.68	7.75
" 2	6.72	7.31	7.25
" 3	5.22	6.07	6.86
" 4	5.31	5.95	7.04

処理布：蛍光増白処理ポリエステル(未処理布のYI値-1.04)

撥水撥油剤固形分濃度(%)

例	0.25	0.5	1.25
実施例 1	-10.90	-11.02	-10.99
" 2	-11.02	-10.98	-11.00
" 3	-11.03	-11.04	-10.97
" 4	-11.05	-10.89	-10.99
" 5	-10.85	-11.03	-10.96
" 6	-11.01	-11.00	-10.96
比較例 1	-10.49	-10.42	-8.81
" 2	-10.07	-9.31	-8.59
" 3	-10.82	-10.50	-8.72
" 4	-10.74	-10.47	-8.65

【0031】[黄変試験：視覚判定]

処理布：綿

撥水撥油剤固形分濃度(%)

例	0.5	1	2.5
実施例 1	○	○	○
" 2	○	○	○
" 3	○	○	○
" 4	○	○	○
" 5	○	○	○
" 6	○	○	○
比較例 1	○~×	×	×
" 2	×	×	×
" 3	○	○	○~×
" 4	○	○~×	×

撥水撥油剤固形分濃度(%)

例	0.25	0.5	1.25
実施例1	○	○	○
" 2	○	○	○
" 3	○	○	○
" 4	○	○	○
" 5	○	○	○
" 6	○	○	○
比較例1	○～×	×	×
" 2	×	×	×
" 3	○	○	○～×
" 4	○	○～×	×

10

【0032】

[剛軟度試験]

繊維	例	カンチレバー法(縦/横)	クラーク法(縦/横)
C	実施例2	44/30	36/23
	比較例5	53/36	44/30
T	実施例2	44/27	36/24
	比較例5	47/36	44/27

【0033】

[短時間キュア試験]

[低温キュア試験]

繊維	例	撥水度	撥油等級
N	実施例1	100	2
	" 2	"	"
	" 3	"	"
	" 4	"	"
	" 5	"	"
	" 6	"	"
	比較例7	80	"
	" 8	90	"
T	実施例1	100	4
	" 2	"	"
	" 3	"	"
	" 4	"	"
	" 5	"	"
	" 6	"	"
	比較例7	80	2
	" 8	90	"

30

40

繊維	例	撥水度	撥油等級
N	実施例1	100	3
	" 2	"	"
	" 3	"	"
	" 4	"	"
	" 5	"	"
	" 6	"	"
	比較例7	80	2
	" 8	90	"
T	実施例1	100	5
	" 2	"	"
	" 3	"	"
	" 4	"	"
	" 5	"	"
	" 6	"	"
	比較例7	90	2
	" 8	100	"

【0035】

【0034】

13

[天然繊維または混紡の性能向上]

繊維	例	撥水度	撥油等級
C	実施例 3	100	4
	" 4	"	"
	比較例 6	80	1
T/C	" 8	90	2
	実施例 3	100	5
	" 4	"	"
	比較例 6	90	1
	" 8	100	2

10

【0036】

[初期性能の向上]

繊維	例	撥水度	撥油等級
C	実施例 2	100	4
	" 6	"	"
	比較例 8	90	2
N	実施例 2	100	3
	" 6	"	"
	比較例 8	"	2
T	実施例 2	"	6
	" 6	"	"
	比較例 8	"	2

20

【0037】

[耐久性能の向上]

繊維	例	撥水度	撥油等級
C	実施例 2	90	1
	" 6	"	"
	比較例 8	70	0
N	実施例 2	80	"
	" 6	90	"
	比較例 8	70	"
T	実施例 2	80	"
	" 6	"	"
	比較例 8	70	"

30

【0038】

40

14

[架橋剤M-3を併用した初期性能]

繊維	例	撥水度	撥油等級
C	実施例 1	100	4
	" 2	"	"
	" 3	"	"
	" 4	"	"
	" 5	"	"
	" 6	"	"
	比較例 8	90	2
	N 実施例 1	100	3
	" 2	"	"
	" 3	"	"
	" 4	"	"
	" 5	"	"
	" 6	"	"
	比較例 8	90	2
T	実施例 1	100	6
	" 2	"	"
	" 3	"	"
	" 4	"	"
	" 5	"	"
	" 6	"	5
	比較例 8	"	"

【0039】

[架橋剤M-3を併用した耐久性]

繊維	例	撥水度	撥油等級
C	実施例 1	90	1
	" 2	"	"
	" 3	"	"
	" 4	"	"
	" 5	"	"
	" 6	"	"
	比較例 8	70	0
	N 実施例 1	90	1
	" 2	"	"
	" 3	"	"
	" 4	"	"
	" 5	"	"
	" 6	"	"
	比較例 8	70	0
T	実施例 1	90	1
	" 2	"	"
	" 3	"	"
	" 4	"	"
	" 5	"	"
	" 6	"	"
	比較例 8	70	0

【0040】以上の結果から、次のようなことがいえ

る。

① (a)-(b)共重合体組成に(b)単量体加わると、短時間キュア、低温キュア時における撥水性が向上する(実施例1～6-比較例7, 8)。

② (a)-(b)共重合体組成に(c)単量体加わると、主として天然繊維に対する撥水撥油性が向上する(実施例3, 4-比較例6, 8)。

③ (a)-(b)-(c)共重合体組成に(d)単量体加わると、撥水撥油性の初期性能と耐久性が向上する(実施例2, 6-比較例8)。

④ (a)-(b)-(c)-(d)共重合体組成に(e)単量体加わると、公知の架橋剤の併用で、撥水撥油性の耐久性が向上*

* する(実施例1～6-比較例8)。

⑤ 塩化ビニルまたは塩化ビニリデンが共重合体中に含まれていないので、黄変の問題を生じない(実施例1～6-比較例1～4)。

⑥ 長鎖を有するステアリル基を有する(メタ)アクリレートが共重合されているので、風合いが損なわれず、また低温キュアおよび短時間キュアでの撥水性が良好である(実施例1～6-比較例7, 8)。

⑦ 側鎖がエーテル結合につながる(c)成分単量体が共重合されているので、側鎖に自由度があり、風合いが損なわれることはない(実施例2-比較例5)。

【手続補正書】

【提出日】平成9年5月23日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来の技術】一般に、撥水撥油性を示す共重合体は、直接撥水撥油性をもたらすパーフルオロアルキル基を含有する(メタ)アクリレートモノマー、被処理物表面との親和性によって密着性を向上させるフッ素非含有モノマーおよび自己架橋もしくは被処理物表面の反応性基との反応で耐久性をもたらすモノマーの共重合体からなっている。そのような共重合体の例としては、パーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート-塩化ビニル系共重合体(特公昭49-45758号公報、同50-3438号公報、同50-4800号公報、特開昭58-59277号公報など)や塩化ビニリデン系共重合体(特開昭50-49179号公報、同51-13351号公報など)によって代表される、共重合体主鎖に塩素原子を結合させたものが知られている。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

※【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】(e)成分ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等を、共重合体中5重量%以下、好ましくは約1～3重量%を占めるような割合で共重合させることができる。この(e)成分を共重合させた場合には、メチロール化メラミン、ブロックダイソシアネート等の架橋剤と併用すると、耐久性のなお一段の向上が図られる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】反応混合物を硫酸ナトリウムで塩析し、析出した共重合体の水洗および30℃での減圧乾燥を行い、95%以上の収率で共重合体を得た。この共重合体の組成は、フッ素の元素分析(酸素フラスコ燃焼法)によって測定された

※

実施例	単量体	仕込み重量(g)	組成(重量%)
1	FAAC/STAC/CEVE/NNAM/HEMA	150/75/15/3/3	61.0/30.5/6.1/1.2/1.2
2	FAAC/STAC/CEVE/NNAM/HPMA	150/75/15/3/3	61.0/30.5/6.1/1.2/1.2
3	FAAC/STNAC/CEVE/NNAM/HPMA	150/75/15/3/3	61.0/30.5/6.1/1.2/1.2
4	FAAC/STAC/CEVE/NNAM/HBMA	150/75/15/3/3	61.0/30.5/6.1/1.2/1.2
5	FAAC/STNAC/CEVE/NNAM/BBMA	150/75/15/3/3	61.0/30.5/6.1/1.2/1.2
6	FAAC/STAC/CEVE/NNAM	150/75/15/6	61.0/30.5/6.1/2.4

注) FAAC: CH₂=CHCOOCH₂CH₂C_nF_{2n+1} (各種n値の混合物)

n < 6 15%以下

n = 8 45%以上

n=10 30%以下

n=12 10%以下

n>14 5%以下

STAC:ステアリルアクリレート

STMAC:ステアリルメタクリレート

CEVE:2-クロロエチルビニルエーテル

NMAM:N-メチロールアクリルアミド

HEMA:2-ヒドロキシエチルメタクリレート

HPMA:2-ヒドロキシプロピルメタクリレート

HBMA:2-ヒドロキシブチルメタクリレート

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】 反応混合物の塩析、水洗および減圧乾燥を前記実施例の如く行い、95%以上の収率で共重合体を得た。得られた共重合体の組成が、実施例の如くにして測定された。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】 これらの共重合体を用いての繊維処理が、次のようにして行われた。

(1) 処理繊維

C:綿(金巾3号)

T/C:ポリエステル65%/綿35%の混紡(ツイル)

N:ポリアミド(タフタ)

T:ポリエステル(アムンゼン)

ただし、黄変試験に用いるポリエステルとしては、 α 、

β -ビス(ベンズオキサゾリル)エチレン系蛍光増白剤

(住友化学製品 C. I. Fluorescent B*

*rightening Agent 135)の0.85%水溶液を蛍光増白処理液として用い、1 dip×1 nip 後ウェットピックアップ(WPU)65%、ピンテンター180℃、40秒間のキュア条件下で蛍光増白処理した白ポリエステル布が用いられた。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】 以上の結果から、次のようなことがいえる。

①(a)-(b)共重合体組成に(b)単量体が増加すると、短時間キュア、低温キュア時における撥水性が向上する(実施例1~6-比較例7,8)。

②(a)-(b)共重合体組成に(c)単量体が増加すると、主として天然繊維に対する撥水撥油性が向上する(実施例3,4-比較例6,8)。

③(a)-(b)-(c)共重合体組成に(d)単量体が増加すると、撥水撥油性の初期性能と耐久性が向上する(実施例2,6-比較例8)。

④(a)-(b)-(c)-(d)共重合体組成に(e)単量体が増加すると、公知の架橋剤の併用で、撥水撥油性の耐久性が向上する(実施例1~6-比較例8)。

⑤塩化ビニルまたは塩化ビニリデンが共重合体中に含まれていないので、黄変の問題を生じない(実施例1~6-比較例1~4)。

⑥長鎖を有するステアリル基を有する(メタ)アクリレートが共重合されているので、風合いが損なわれず、また低温キュアおよび短時間キュアでの撥水性が良好である(実施例1~6-比較例7,8)。

⑦側鎖がエーテル結合につながる(c)単量体が共重合されているので、側鎖に自由度があり、風合いが損なわれることはない(実施例2-比較例5)。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

C08F 216:14

220:58)

識別記号

F I

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)